

芳香族炭化水素ならびに環状不飽和炭化水素の高温反応に関する分子軌道理論に基づく検討

著者	佐藤 芳樹
号	349
発行年	1971
URL	http://hdl.handle.net/10097/9085

氏 名 (本籍)	佐 藤 芳 樹 (宮城県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 4 9 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 3 月 2 4 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	芳香族炭化水素ならびに環状不飽和炭化水素の 高温反応に関する分子軌道理論に基づく検討
	(主査)
論文審査委員	教授 天野 杲 教授 山口 格 教授 橋本 春吉 教授 会田 高陽

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

工業的に行なわれている熱分解法では、多くの場合各種炭化水素の混合物をその原料としてもちいているために、分解炉内での反応は多種類の併発反応およびそれらの複雑な組合わせを含むものとなる。それらのすべてを個々に実験的に検討することは不可能であるから、むしろ炭化水素の熱反応をその基本的な性格によって分類し、それぞれについての反応性に関する法則性を見い出すことが重要となる。炭化水素の熱反応をその反応様式によって分類するとおおよそ次のようになる。(1)飽和炭化水素の高温反応に代表される C - C 結合の解離を開始段階とするラジカル的分解反応。(2)芳香族炭化水素あるいは不飽和炭化水素の π - 結合へのラジカル的付加反応。(3)環状および鎖状不飽和炭化水素にみられる協奏的な反応。

本研究では(2)と(3)の反応に注目し、ポリメチルベンゼンの水素化脱メチル基反応、トルエン- d_1 の水素交換反応と水素化脱メチル基反応ならびにメチルシクロヘキセンの熱反応を取りあげる。さらに拡張 Hückel 分子軌道法に基づいて、上記の反応に対する理論的考察を行なう。

ポリメチルベンゼンについては反応温度 600℃以上、水素の共存下ではほぼ100%の選択率をもって脱メチル基反応の進行することが知られており、反応の機構についても一応定説とされている遊離基連鎖機構が提出されている。それによれば連鎖を律速する段階は水素原子とポリメチルベンゼンとの反応であるが、その遷移状態構造などに関する詳細な論議はなされていない。本研究ではトルエンの場合についてこの素反応の遷移状態の分子軌道計算を行ない考察する。次に各種ポリメチルベンゼンの反応性の相違を分子軌道法に基づく反応性指数と比較検討する。またトルエン- d_1 の水素交換反応についても反応機構として脱メチル基反応と類似のものが予想され、その場合脱メチル基反応と同様の理論的考察が可能と考えられる。さらに分子軌道理論による取り扱いが比較的少ないシクロヘキセン類の熱反応について、反応様式のフロンティア電子理論による検討を行なう。

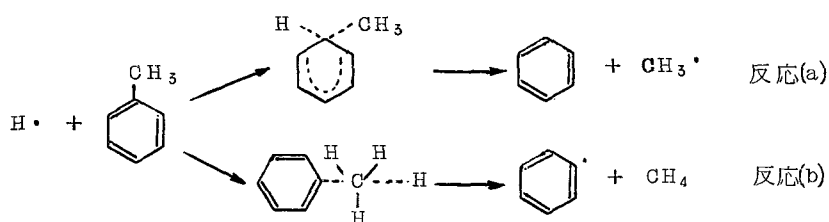
上記の考察によって、炭化水素の高温反応のうち π -結合の変化が直接に関与する反応についての法則性を明らかにし、広く熱分解過程の本質的な理解を試みる。

第2章 ポリメチルベンゼンの均一気相水素化脱メチル基反応

トルエンの水素化脱メチル基反応についてはすでに多くの報告がなされており、それによれば反応次数はトルエンについて1次、水素について0.5次であり、またその機構についても一応定説とされている次のような遊離基連鎖機構が提案されている。 $C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH_2\cdot + H\cdot$, $H\cdot + C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons H_2 + C_6H_5CH_2\cdot$, $H\cdot + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{(a)} C_6H_6 + CH_3\cdot$, $CH_3\cdot + H_2 \rightarrow CH_4 + H\cdot$ 。上記の素反応群のうち連鎖を律速する素反応はトルエンを水素原子が攻撃する段階反応(a)とされているが、形式的には次に示す反応(b)によっても総括の反応を説明することができる。 $H\cdot + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{(b)} C_6H_5\cdot + CH_4$ 、本研究ではまず拡張 Hückel 分子軌道法によってエネルギー計算を試み、反応(a)と(b)とを比較検討する。

一方ポリメチルベンゼンの水素化脱メチル基反応についてもトルエンの場合と同様の機構があるとはまるものと考えられるが、この時個々のメチル基の置換速度は同一分子内に存在する他のメチル基の影響を受けることが知られている。本研究では反応温度700℃において7種のポリメチルベンゼンの個々のメチル基の置換速度を内部標準法で観測する。さらに各種ポリメチルベンゼンの反応性の相違を分子軌道理論の立場から検討する。

反応(a)および(b)はそれぞれ次のような経路にしたがって進行するものと考えられる。



上記2種の反応について遷移状態および原子分子に適切な構造的パラメータを仮定し、反応座標にそう全電子エネルギー変化を拡張 Hückel 分子軌道計算によって追跡した。その結果反応(a)の遷移状態は反応(b)のそれよりも約30 Kcal/mol低い値を示し、前者がより容易に進行することが結論された。

ポリメチルベンゼンの水素化脱メチル基反応は通常の常圧流通式装置により、反応試薬は内部標準となるトルエンまたは1, 3, 5-トリメチルベンゼンと混合した後反応器に送入した。総括の比反応速度定数および初期生成物分布によって求めたポリメチルベンゼンの個々のメチル基の相対置換速度によれば、一般に同一分子内の置換メチル基が隣接している場合、とくに隣り合った両方の位置にメチル基を有する中央のメチル基について大きな値が得られた。このような反応性の相違は反応(a)に対する置換メチル基の効果と考えることができ、この場合分子軌道理論の立場からは、遷移状態の電子的な安定性に対応するものとしてラジカル反応に関するsuper-delocalizability, $Sr(R)$, が良好な反応性指数になるものと考えられる。拡張 Hückel 分子軌道計算によって7種のポリメチルベンゼンについて求められた $Sr(R)$ と相当するメチル基の相対置換速度との間には高い相関関係が認められた。このことはポリメチルベンゼンの水素化脱メチル基反応に対する前述の反応機構および反応(a)の妥当性を支持するものである。

第3章 トルエン-2, -3, -4-d₁の均一気相水素交換反応と

水素化脱メチル基反応

トルエンについての拡張 Hückel 分子軌道計算によれば、メチル基の置換している炭素位よりも他の炭素位の方が一般に大きな $Sr(R)$ 値を与える。したがって水素交換反応が脱メチル基反応と同様の遊離基連鎖機構にしたがい、かつその律速段階が同様の置換型遷移状態を経由して進行するとすれば前者が後者よりもいくぶん速く進むものと推測される。ここでは脱メチル基反応以外の均一気相反応に対する $Sr(R)$ の妥当性を検討する目的で各種トルエン-d₁の水素交換反応をとりあげ、まずその反応機構が脱メチル基反応のそれと類似であることをトルエン-2, -3, -4-d₁の均一気相系における水素-重水素交換反応速度を実験的に観測することによって確かめる。次に反応温度700℃における脱メチル基反応速度を基準にした場合の2-

3-, 4-位の相対水素交換反応速度定数と $S_r(R)$ とを比較する。

実験にもちいたトルエン-2-, -3-, -4-d₁ はそれぞれハロゲン化トルエンよりグリニヤ法で合成し、熱反応は改良型常圧流通式装置によって反応温度 675.0 ~ 750.8 °C, 水素とトルエン-d₁ のモル比 3.1 ~ 10.6, 滞留時間 1.3 ~ 17.2 sec の条件下で行なった。反応による液生成物の分析はガスクロマトグラフおよび赤外線分光光度計によった。

熱反応による初期の液生成物はおもにトルエンおよびベンゼン-d₁ であり、したがって本実験の条件下では水素交換反応と脱メチル基反応とが同時に起っているものと考えられる。また前者についての反応次数および速度論的パラメータからその機構は後者のものと類似と推測された。さらにいずれのトルエン-d₁ についても水素交換反応の速度は常に脱メチル基反応のそれよりも大きく、水素交換反応についてみれば2-位の水素の交換が最も速く、次いで3-位, 4-位の序列になっている。これら観測された水素交換反応速度定数は $S_r(R)$ と高い相関関係を示し、その結果均一気相系における水素交換反応および脱メチル基反応について提出された遊離基連鎖機構が支持され、また芳香族炭素水素の均一気相ラジカル的置換反応に対して $S_r(R)$ が良好な反応性指数になることが認められた。

第4章 3-メチルシクロヘキセンおよび4-メチルシクロヘキセンの均一気相熱反応

これまでの研究によれば反応温度 600 °C 以上ではシクロヘキセン, 1-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンならびに4-ビニルシクロヘキセンについて逆-Diels Alder 反応が認められている。一方反応温度 500 °C 以下の比較的低温域での反応については、シクロヘキセンで逆-Diels Alder 反応と1, 3-シクロヘキサジェンを生成する脱水素反応が併発することが知られているのみでメチルシクロヘキセンについての報告はない。さらに脱水素反応に対する分子軌道理論による検討も現在までのところ見当らない。

シクロヘキセン類では芳香族炭化水素の場合とは異なり、二重結合と置換基との相互作用を考えなければならない。たとえば3-クロルおよび4-クロルシクロヘキセンの熱的脱塩化水素反応に関する報告によれば、二重結合と塩素原子との間に何らかの相互作用があるとされており、遷移状態としては塩素原子がAxialに置換したものが考えられている。本研究ではこのような相互作用が少ないと考えられる3-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンの低温域での脱水素反応に注目し、分子軌道理論による反応様式の説明を試みる。

3-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンは市販の特級試薬をそのままもちい、脱水素反応速度の観測は標準的な静置式反応装置に直結した紫外線分光光度計をもちいて生成物であるトルエンの吸収強度の時間変化を追跡することによって行なった。そのほか反応生成物の分析にはガ

スクロマトグラフおよび質量分析計を併用した。実験条件は3-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンともに反応温度379.9~448.6℃, 原料の初圧10.5~12.0 mm Hg, 反応時間60~300 secである。

3-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンはともに本実験の条件下では脱水素反応および逆-Diels Alder 反応を併発的に起こし, 前者の主生成物はいずれの場合にもトルエンであった。しかし中間生成物と考えられるメチルシクロヘキサジェン類は微量検出されたのみで, その構造を明らかにするには至らなかった。また4-メチルシクロヘキセンの脱水素反応速度は常に3-メチルシクロヘキセンのそれよりも大きかった。福井らによれば同一分子内の水素のうち他の攻撃試薬による水素引き抜き反応を最も受けやすいものは相当するフロンティア電子密度の最も高い水素と予想され, 実験事実はこれとよく一致している。本研究でとりあげる脱水素反応は攻撃試薬もまた同一分子内に存在する場合と考えられ, したがってフロンティア電子密度の高い2点でこの種の反応が起こりやすいものと推測した。このような考え方により3-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンの脱水素反応速度の相違を, さらにシクロヘキセンならびに3-クロロおよび4-クロロシクロヘキセンの脱水素反応ならびに脱塩化水素反応の様式を説明することができた。

第5章 総 括

本研究は π -結合の変化をとまなう炭化水素の熱的反応を, その遷移状態における電子構造に着目して体系化したものである。すなわち芳香族炭化水素の水素化分解反応についてはsuper-delocalizability が, また環状不飽和炭化水素の協奏的脱離反応についてはフロンティア電子密度が良好な反応性指数になることを見い出した。

審 査 結 果 の 要 旨

工業的に実施されている炭化水素熱分解法は、各種炭化水素分子を原料とする膨大な数にのぼる反応を包含しており、これらを個々に検討することは実際上きわめて困難である。このために、原料の選択、熱分解炉の設計ならびにその操作条件の決定などに際して、合理的基準はいまだ確立されていない。しかし分解炉内で行なわれている諸反応をそれらの基本的様式にしたがって分類すれば、(i)シグマ結合の開裂反応、(ii)パイ結合の解離を主原因とする反応、および(iii)前記二者の複合する協奏的反応の三種とすることができる。これらのうち(i)については、すでに検討が進んでいる。本研究は(ii)および(iii)に属する反応に関し、選択性にすぐれた炭化水素の高温反応の正確な速度測定結果に基づいて、反応速度を支配する分子構造上の因子を追求し、もって各種炭化水素の熱反応性についての本質的理解に資することを意図したものである。

第1章は緒論であり、各種炭化水素の高温反応について文献上既知の現象論的特徴をとりまとめ、それらの理論的考察の現状を批判的に論述して、本研究の工学的意義を明らかにしたものである。

第2章は各種ポリメチルベンゼンの水素化脱メチル基反応に関する実験および結果を述べ、考察したものである。同一分子内の側鎖メチル基の数が多いほど、また隣接位に他のメチル基を多く有するものほど脱メチル基速度が大であるという経験則を見出している。さらにこの傾向が、当該メチル基と結合する芳香環炭素の分子軌道理論にしたがって定義される $Sr(R)$ 値と高い相関を有することを明らかにしている。

第3章は三種のd₁-トルエンの芳香環水素の交換速度に関する実験および結果を述べ、考察したものである。側鎖メチル基に対して2-位の水素の交換が最も速く、ついで3-位、4-位の水素の順であることを見出している。さらにこの場合にも、前章の $Sr(R)$ 値が反応性指数として有用であることを明らかにしている。

第4章は3-メチルおよび4-メチルシクロヘキセンの熱反応に関するものである。高温域において逆Diels-Alder反応が、また低温域において最終的にトルエンを与える脱水素反応が優位に進行することを見出している。さらに後者については、分子軌道理論にしたがって定義されるフロンティア電子密度が良好なる反応性指数であることを明らかにしている。

第5章は総括である。

以上要するに、本研究は、パイ結合が直接に関与する炭化水素の諸反応を遷移状態における電子構造に着目して体系化したものであり、炭化水素化学ならびに石油化学工業に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。